Ueber Bromderivate des Geraniols

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

der

hohen Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

vorgelegt von

Karl Bischoff

Tag der Promotion 12. Oktober 1926

15

Referenten: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Thoms.

Prof. Dr. Stock.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

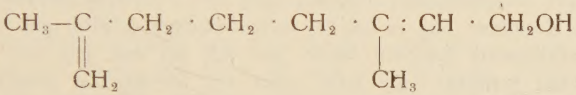
in Dankbarkeit!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

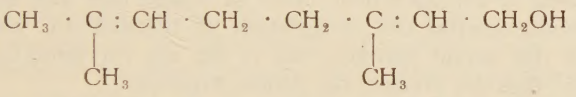
https://archive.org/details/IA41544328_0117

Theoretischer Teil.

In neuerer Zeit sind wieder von Seiten einiger Forscher Zweifel entstanden über die Konstitution des Geraniols. Der wesentliche Streitpunkt ist hierbei die Lage der einen Doppelbindung im Molekül des Geraniols. Auf Grund der Untersuchungen von Kötz und Steche[1]) kommen zwei Möglichkeiten für die Geraniolformel in Betracht:
die Limonenform



und die Terpinolenform



Es ist ihnen jedoch nicht gelungen, bei ihren Versuchen zu einem endgültigen Ergebnis zu kommen, weil es infolge der Bildung von Harzen sehr schwierig ist, einheitliche und analysenreine Substanzen zu erhalten.

Harries[2]), der sich bei seinen Arbeiten über die Anlagerungsverbindungen des Ozons an Doppelbindungen und über die Aufspaltung von Molekülen mittels der entstandenen Ozonide auch mit dem Geraniol und seinen Verwandten beschäftigte, konnte diese Frage auch nicht endgültig zur Lösung bringen. Der Grund hierfür ist ebenfalls in der schwierigen Trennung und Reinigung der entstandenen mannigfachen Verbindungen zu suchen. Von diesen Forschern ist jedoch eine Gruppe von Geraniolabkömmlingen nicht in Betracht gezogen worden: die Bromderivate. Diese erlangen daher eine ganz besondere Bedeutung im Hinblick auf die endgültige Konstitutionsbestimmung des Geraniols.

Auf Anregung von Herrn Dr. Kuhnhenn habe ich nun Untersuchungen angestellt über das Verhalten des Geraniols bei der Bromierung und über das Geranioltebrabromid.

Von großer Bedeutung scheinen bei dieser Aufgabe drei Fragen zu sein:

1.) Wie verhalten sich die beiden Doppelbindungen bei der Bromierung?
2.) Welche Möglichkeit besteht hinsichtlich einer Abspaltung von Brom aus den Bromierungsprodukten des Geraniols?
3.) Welche Maßnahmen führen zu einer neuen, schnelleren Darstellungsmethode für das bereits bekannte Geranioltetrabromid?

[1]) Kötz und Steche Journ. f. prakt. 107, S 193—210.
[2]) Harries Ann 410 S. 1 gemeinsam mit Comberg S. 40.

Das Verhalten des Geraniols bei der Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindungen ist es in erster Linie gewesen, was die Aufstellung der ersten Frage veranlaßt hat. Gegen Wasserstoff verhalten sich ja die beiden Doppelbindungen verschieden, wie Paal[1]) nachwies, der bei der katalytischen Hydrierung von Geraniol nach einander Dihydrogeraniol (Citronellol) und Tetrahydrogeraniol (Dihydrocitronellol) erhielt. Auch A. Hesse[2]) erhielt das Dihydrogeraniol, indem er metallisches Natrium auf siedendes Geraniol einwirken ließ oder Geraniol in indifferenten Lösungsmitteln mit metallischem Natrium kochte.

Es lag daher Grund vor zu der Annahme, daß sich das Geraniol bei der Anlagerung von Brom ähnlich verhalten würde, daß sich auch hier die Doppelbindungen nach einander durch Brom absättigen ließen.

Rosenmund, Kuhnhenn und Lesch[3]) haben bei der gemäßigten Bromierung mit Pyridindibromidbromhydrat ein Öl bekommen, das sie für ein Geranioldibromid zu halten geneigt waren. Dieses Öl ließ sich jedoch seinerzeit weder zur Kristallisation bringen, noch war es durch Destillation zu reinigen. Ihre Annahme, daß es sich bei diesem schwach gelblich gefärbtem Oel um ein Geranioldibromid handeln könne, hat sich bei den von mir angestellten Versuchen nicht bestätigt. Ich habe zwar ein gleiches Öl erhalten, bei der Bromierung von Geraniol mit Pyridindibromidbromhydrat wie bei der direkten Bromierung in Lösungsmitteln, dieses Öl begann aber nach monatelangem Stehen an einem dunklen Ort im Exsikkator zu kristallisieren. Schon die Art der Kristalle ließ darauf schließen, daß es sich um ein Geranioltetrabromid handelte. Die Analysen brachten ein gleiches Ergebnis.

Es steht also nunmehr fest, daß ein Geranioldibromid durch eine Bromierung von Geraniol nicht zu erhalten ist, sondern daß bei der Bromierung regelmäßig Geranioltetrabromid entsteht, unter welchen veränderten Bedingungen die Bromierung auch vorgenommen werden mag. Die Doppelbindungen im Molekül des Geraniols verhalten sich also gegen Bromaddition vollständig gleichwertig.

Zur Beantwortung der zweiten Frage ist es notwendig, erst die dritte Aufgabe zu lösen.

Ein reines und kristallisiertes Geranioltetrabromid haben als erste von Soden und Treff[4]) dargestellt. Sie hatten das Geraniol über sein Diphenylurethan gereinigt und dann in Chloroformlösung mit einer Brom-Chloroformlösung bei —4 Grad bromiert. Nachdem das Chloroform freiwillig verdampft war, ließen sie das Reaktionsprodukt wochenlang im Exsikkator stehen. Erst nach Monaten kristallisierte das Geranioltetrabromid aus. Das Umkristallisieren gelang ihnen aus Äther unter Zusatz von Petroläther.

Auch Zeitschel und Blumann[5]) haben das Geranioltetrabromid auf diese Weise erhalten. Sie geben die weitere Mitteilung, daß die Kristallisation durch Impfen mit dem leichter kristallisierenden Tetrabromid des isomeren Nerols beschleunigt werden kann. Das Geranioltetrabromid erhielten beide Forscher aber auch erst nach Monaten in reinem kristallinischen Zustand.

[1]) Paal, Centr. Blatt 1917, II. S. 145.
[2]) Albert Hesse, Centr. Blatt 1913, I.
[3]) Rosenmund, Kuhnhenn und Lesch. Dissertat.
[4]) von Soden und Treff, Ber. 39, S. 906—914.
[5]) Zeitschel und Blumann, Ber. 44, II. S. 2592 Anm.

Ich untersuchte nun die Möglichkeit einer einfacheren Darstellung des Geranioltetrabromids.

Zur Darstellung eines reinen kristallisierten Geranioltetrabromids nach der Methode, die von Soden und Treff angegeben haben, sei auf die Notwendigkeit hingewiesen, daß es sehr wesentlich ist, ein ganz reines Geraniol zu verwenden. Diese Reinigung ist scheinbar nur über das Geranioldiphenylurethan möglich. Ich habe versucht zur Reinigung des Geraniols auch die anderen bekannten Methoden anzuwenden, vor allem die Reinigung über die Chlorcalciumverbindung, die leicht durchzuführen ist und verhältnismäßig wenig Zeit erfordert. Obgleich ich durch diese Methoden stets ein gut gereinigtes Geraniol erhielt, ist es doch nicht gelungen, das Geranioltetrabromid nach der Methode von von Soden und Treff kristallisiert zu erhalten. Es ist also doch der etwas umständlicheren Reinigungsweise über das Geranioldiphenylurethan der Vorzug zu geben. Vor allem aber sei bemerkt, daß ein gereinigtes Geraniol niemals gelblich gefärbt sein darf, da es dann immer noch von einigen Harzen behaftet ist, die regelmäßig die Kristallisation verhindern.

Die Bromierungsmethode von von Soden und Treff nun besitzt einige Schattenseiten, um deren Behebung ich mich bemüht habe. Ungünstig für die Darstellung des immerhin wichtigen Geranioltetrabromids ist ohne Frage die lange Dauer der Kristallisation. Diese ist wiederum in Verbindung zu bringen mit dem Lösungsmittel. Es hat sich gezeigt, daß schon ganz geringe Mengen Chloroform genügen, um die Kristallisation zu verhindern bezw. zu verzögern, wie denn überhaupt das Geranioltetrabromid in Chloroform sehr leicht löslich ist. Auch der Einwirkung des Tageslichtes scheint neben Chloroform, neben Feuchtigkeit und Verunreinigungen eine Erschwerung der Kristallisation zuzuschreiben zu sein. Denn auch die Folge dieser Einwirkung ist die Bildung von Harzen.

Des weiteren spielen die Temperaturverhältnisse eine sehr bedeutende Rolle. Die Wärmeentwicklung bei der Bromierung ist nämlich außerordentlich groß. Hinzu kommt, daß die Temperatur von —4 Grad noch eine Entwicklung von Bromwasserstoff zuläßt. Diese muß auf jeden Fall vermieden werden, da auch hierbei eine Verharzung eintritt.

Um nun zuerst die Entwicklung von Bromwasserstoff auszuschalten und eine stärkere Erwärmung zu vermeiden, entschloß ich mich, die Bromierung einmal bei ganz tiefen Temperaturen vorzunehmen. Ich kühlte also die Chloroformlösung mit einem Kohlensäureschnee-Äthergemisch. Schon hierbei wurden bessere Resultate erzielt, doch bot immer noch die vollständige Entfernung des Chloroforms nicht unbedeutende Schwierigkeiten, da das Chloroform stark am Geranioltetrabromid haftet. Ich schritt nun zum Absaugen des Chloroforms im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur. Jetzt erhielt ich schon nach einigen Tagen Kristalle. Das Umkristallisieren des Tetrabromids, gleichgiltig ob aus Äther oder Petroläther, bereitete jedoch derartige Schwierigkeiten, daß eine bedeutende Verbesserung hierin nicht erblickt werden konnte. Die erhaltenen Kristalle waren grau von Ansehen, das Umkristallisieren war sehr schwierig, da regelmäßig hierbei eine Verharzung eintrat. Beim Abkühlen des Lösungsmittels fiel stets ein dunkelbraunes Öl aus, das wiederum die entstehenden Kristalle verunreinigte. Wurde jedoch das Lösungsmittel von diesem Öl öfters

abgegossen, so kristallisierte endlich ein reines Geranioltetrabromid aus. Die Ausbeute war jedoch sehr gering, etwa 25% der Theorie.

Eine Abänderung des Lösungsmittels schien aus den angegebenen Gründen erforderlich. Ich nahm daher die Bromierung in anderen Lösungsmitteln vor, so unter anderem auch in Eisessig. Diese Versuche schlugen jedoch vollständig fehl. Hierbei machte ich die Beobachtung, daß die Verharzung des Geraniol-tetrabromids in den Lösungsmitteln die schnellsten Fortschritte machte, in denen das Tetrabromid am leichtesten löslich ist. Diese Tatsache führte mich dazu, den Petroläther als Lösungsmittel zu verwenden. In ihm ist das Geraniol-tetrabromid am schwersten löslich, und in der Tat hat er sich bei der Bromierung auf das vorzüglichste bewährt. Jedoch sind hierbei wiederum einige andere Gesichtspunkte zu berücksichtigen.

Die Anwendung von Kohlensäureschnee-Äther als Kühlmittel muß bei der Bromierung in Petroläther verworfen werden. Bromiert man nämlich bei den Temperaturen, die man durch die Kühlung mit Kohlensäureschnee-Äther erreicht, so fällt das Brom im Petroläther als braungelbe Masse aus und tritt mit dem Geraniol erst beim Auftauen in Reaktion. Das muß jedoch unter allen Umständen vermieden werden, da das ausgefallene Brom ein starkes Verschmieren hervorruft. Das Brom fällt aus dem Petroläther zwischen —15 und —20 Grad aus. Die Temperatur von —15 Grad darf darum nicht erreicht werden. Ich habe die Bromierung aus diesen angegebenen Gründen zwischen —7 und —11 Grad vorgenommen, einem Temperaturintervall, das bei der Kühlung mit einem Gemisch von Eis, Salmiak und Salpeter leicht zu halten ist. Noch ein zweites Moment ist zu beachten.

Der gewöhnliche Petroläther enthält nämlich eine Menge von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die selbst bromiert werden. Ist aber erst eine Anlagerung von Brom an diese Kohlenwasserstoffe eingetreten, dann werden sie von Brom leicht weiter angegriffen unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Bromwasserstoff ruft aber eine Verharzung hervor und greift das Geraniol selbst an unter Bildung anderer, unerwünschter Produkte. Man darf also nur die besten, möglichst von ungesättigten Kohlenwasserstoffen freien Petroläther anwenden. Ich habe daher die zur Bromierung verwendeten Petroläther stets vor dem Gebrauch durch Zugabe weniger Tropfen Brom geprüft. Ist die Absorbtion zu stark, so habe ich von der Verwendung dieses Petroläthers zur Bromierung Abstand genommen. Eine geringe Absorbtion von Brom wird aber naturgemäß immer stattfinden, und es wird sich auch eine gewisse Entwicklung von Bromwasserstoff nicht vermeiden lassen. Die Bedeutung solch minimaler Bromwasserstoffentwicklung ist auch nicht allzu groß, da das Geranioltetrabromid sehr bald als ölige Masse ausfällt und auf diese Weise der Verharzung entzogen wird. Im allgemeinen hat sich der Petroläther „Kahlbaum D. A. B. 5" als geeignet erwiesen.

Die Bromierung nahm ich also nunmehr vor in Petroläther D. A. B. 5, und zwar habe ich zur Lösung des Geraniols die vier- bis fünffache Gewichtsmenge Petroläther genommen. In dieser Verdünnung ist die Kältekapazität genügend groß, sodaß die freiwerdende Wärmemenge beim Bromieren kein schnelles Steigen der Temperatur bewirkt. Auf diese Weise kann die Temperatur sehr gleichmäßig gehalten werden.

Schon bevor die Hälfte der berechneten Brommenge aufgenommen ist, fällt das Geranioltetrabromid infolge der geringen Löslichkeit als ölige Masse aus. Beim weiteren Zugeben macht sich schließlich ein Überschuß an Brom durch Gelbfärbung des Petroläthers bemerkbar. Ich habe jedoch stets beobachtet, daß bedeutende Mengen Geraniol in dem ausgefallenen Tetrabromidöl eingeschlossen sind. Durch kräftiges Aufwirbeln mit einer Rührmaschine habe ich das eingeschlossene Geraniol noch mit Brom in Reaktion gebracht. Zum Schluß dauert die Aufnahme des Broms sehr lange. Ich habe die Bromierung dann abgebrochen, weil ein Überschuß von Brom eine Verharzung des ausgefallenen Geranioltetrabromids hervorruft. Die beiden Schichten werden nun von einander getrennt durch Abgießen des Petroläthers. Schon am nächsten Tage konnte ich ein kristallinisches Geranioltetrabromid erhalten. Besonders gute Resultate bekam ich beim Impfen des Tetrabromidöls mit wenigen Kristallen. Ein Umkristallisieren ist aus Petroläther zu erreichen.

Vergleichsversuche haben gezeigt, daß die Anwendung dieser Bromierungsmethode sich nicht beschränkt auf ein Geraniol, das über das Diphenylurethan gereinigt ist. Auch über die Chlorcalciumverbindung gereinigtes Geraniol ergibt auf diese Weise ein reines, kristallinisches Geranioltetrabromid. Weitere Versuche ergaben, daß aus dem Geraniol der Firma „Schimmel u. Co., Miltitz bei Leipzig" sogar direkt, ohne Reinigung, ein kristallinisches Tetrabromid mit dieser Methode erhalten wird. Ich habe mit diesem Geraniol ohne Reinigung sogar sehr gute Ergebnisse erzielt. Allerdings empfiehlt es sich nicht, das Geraniol der Firma „Kahlbaum" direkt zu verwenden. Dieses muß mindestens über die Chlorcalciumverbindung gereinigt werden.

Somit dürfte die dritte Aufgabe gelöst sein, denn jetzt bestehen nicht mehr die großen Schwierigkeiten für die Darstellung des Geranioltetrabromids, die nach der von Soden und Treff schen Methode eine Gewinnung größerer Mengen Tetrabromids nur mit großer Materialaufwendung und bedeutendem Zeitverlust möglich machten. Außerdem ist die Verwendungsmöglichkeit dadurch erheblich gesteigert, daß ich die Dauer der Darstellung von vielen Wochen auf zwei Tage herabgemindert habe.

Doch innerhalb dieser Aufgabe liegt es noch, einige Kenntnisse über das Geranioltetrabromid zu schaffen, denn über seine Eigenschaften ist bisher nichts bekannt. Zwar haben Erdmann und Huth[1]) bereits Versuche gemacht, die darauf hinausliefen, Derivate des Geranioltetrabromids herzustellen. Sie versuchten dies durch Bromierung der Ester des Geraniols, so die Darstellung eines Geranioltetrabromiddiphenylurethans. Ein reines Produkt konnten sie aber nicht erhalten, da nach ihrer Meinung ein Teil des Diphenylrestes gleichzeitig bromiert wird. Auch bei der Bromierung von geranylphthalestersaurem Benzyl und Methyl erhielten sie keine kristallisierten Derivate.

Nunmehr ist es jedoch gelungen, auch vom Geranioltetrabromid einige Abkömmlinge zu erhalten. Durch Veresterung von Geranioltetrabromid mit einigen Säurechloriden unter Vermittlung von Pyridin oder Chinolin erhielt ich solche Derivate.

$$C_4H_7Br_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot C(CH_3)Br \cdot CHBr \cdot CH_2OH$$
$$+ Py + R \cdot CO \cdot Cl = C_4H_7Br_2 \ldots\ldots CH_2O \cdot OC \cdot R + Py \cdot HCl$$

[1]) Erdmann und Huth, Journ. f. Prakt. 56, S. 10.

So wurde Geranioltetrabromid verestert mit p.Nitrobenzoesäure, mit Benzoesäure und mit Essigsäure. Ein Veresterungsversuch, den ich mit Diphenylharnstoffchlorid machte, mißlang vollkommen.

Ist es auch möglich, erhebt sich die Frage, einen reinen Tetrabromidester zu erhalten, wenn man wie Erdmann und Huth von einem Geraniolester ausgeht? Zur Beantwortung dieser Frage habe ich das Geraniol-p. Nitrobenzoat hergestellt und dieses bromiert. Beide Produkte stimmten überein, das durch Bromieren des Esters erhaltene und das durch Veresterung des Tetrabromids erhaltene.

Zwecks Vergleichung mit den Isomeren des Geraniols, dem Linalool und dem Nerol, habe ich die p.Nitrobenzoesäureester dieser beiden Alkohole hergestellt, gleichfalls mit Hilfe von p.Nitrobenzoylchlorid und Pyridin. Die Bromierung ergab auch hier einheitliche Substanzen. Bei allen diesen Estern ist die Befreiung von überschüssiger, nicht veresterter p.Nitrobenzoesäure schwierig und nur durch häufiges Umkristallisieren

a) der gewöhnlichen Ester aus Petroläther,

b) der Tetrabromidester aus Eisessig

möglich. Durch Behandeln der Ester mit Natronlauge ist die p.Nitrobenzoesäure nicht vollständig zu entfernen.

Verseifungsversuche führten bei dem Geranioltetrabromid-p.Nitrobenzoat zu dem Ergebnis, daß eine Verseifung mit alkoholischer Alkalilauge nicht vorgenommen werden kann, da gleichzeitig mit der Verseifung eine Abspaltung von Brom stattfindet. Bariumhydroxyd in alkoholisch-wässriger Lösung führt auch bei langem Kochen keinerlei Verseifung herbei. Die einzige Möglichkeit, zu Verseifungsprodukten zu gelangen, liegt in der Behandlung des Tetrabromidesters mit alkoholischem Ammoniak. Allerdings ist auch hiermit die Verseifungsgeschwindigkeit sehr klein. Immerhin habe ich doch eine Verseifung feststellen können durch die Bildung von p. Nitrobenzamid.

Nach Erledigung der dritten Aufgabe bleibt es übrig, die Möglichkeit der Abspaltung von Brom aus dem Geranioltetrabromid zu untersuchen. Über die Abspaltung von Brom aus organischen Substanzen hat Mereshkowski[1]) eingehend berichtet, er spaltete das Brom durch Kaliumazetat heraus. In seiner Arbeit hat er festgestellt, daß bei der Bromabspaltung Tetrabromide wie Dibromide reagieren und daß primär-tertiäre und sekundär-tertiäre Dibromide dabei in ungesättigte Monobromide übergehen unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Unser Geranioltetrabromid ist nun solch ein Körper, der eine primär-tertiäre und eine sekundär-tertiäre Bromgruppe enthält, legt man ihm die Limonenform zugrunde, und der zwei sekundär-tertiäre Bromgruppen besitzt, wenn man ihm die Terpinolenform zuschreibt. Es müssen also bei der Behandlung des Geranioltetrabromids mit Kaliumazetat sich zwei Moleküle Bromwasserstoff abspalten. Die Analyse des ausgefallenen Kaliumbromids hat diese Annahme bestätigt. Es werden daher dem gewonnenen Öl folgende Formeln zu geben sein:

1. $CHBr : \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} \cdot (CH_2)_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} : CBr \cdot CH_2OH$

2. $CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} : CBr \cdot (CH_2)_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} : CBr \cdot CH_2OH$

[1]) Mereshkowski, Ann. 431, S. 231.

Das entspricht einem zweifach mit Brom substituierten Geraniol, einem

„Dibromgeraniol".

Die Reinigung dieses Dibromgeraniols, wenn es mit Kaliumazetat hergestellt wurde, war unmöglich. Durch anhängende Reste von Azetat und Essigsäure tritt nämlich sofort Zersetzung beim Stehen an der Luft ein, die sich beim Destillieren bis zur völligen Verharzung steigert. Zur Kristallisation konnte das Öl ebenfalls nicht gebracht werden. Ich sah mich deshalb genötigt, die Abspaltung von Brom aus dem Geranioltetrabromid mit anderen Mitteln zu versuchen. Hierbei hat sich eine Auflösung von Natriummetall in absolutem Methylalkohol bewährt. Der zur Lösung verwendete Methylalkohol wurde zu diesem Zwecke über Natrium destilliert, um jegliche Feuchtigkeit auszuschalten. Beim Übergießen des Geranioltetrabromids mit solchem Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung spalteten sich unter gelinder Erwärmung auf etwa 50 Grad gleichfalls zwei Mol Bromwasserstoff aus, die durch die Analyse des gebildeten Natriumbromids quantitativ festgestellt wurden. Ein Ueberschuß von Natriummethylat ist zur völligen Abspaltung der beiden Mole Bromwasserstoff unbedingt erforderlich, wie die Versuche ergaben. Das überschüssige Natriummethylat habe ich durch Zersetzung mit eisgekühlter Schwefelsäure entfernt. Die Destillation gelingt nur bei besonderen Vorsichtsmaßnahmen, weil auch hier die Zersetzung sehr leicht stattfindet. Dennoch war es nicht möglich, das Dibromgeraniol analysenrein zu erhalten, da selbst bei vorsichtigster Destillation im Hochvakuum (0,1 mm Druck) eine Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet und der Alkohol von den entstehenden, bromfreien Produkten nicht durch Destillation zu trennen ist; zudem tritt beim Stehen während kurzer Zeit bereits eine leichte Verharzung auf. Aus diesem Grunde fielen die Brombestimmungen nach der Destillation stets zu niedrig aus. Es ergab sich hieraus die Notwendigkeit einer eingehenden Untersuchung der Derivate dieses Dibromgeraniols. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben dann auch den Charakter des neuen Alkohols hinreichend geklärt.

Von der größten Wichtigkeit bei den Untersuchungen über das Dibromgeraniol ist es, zu erfahren, ob bei der Behandlung des Geranioltetrabromids mit Natriummethylat

1) in der Tat eine ungesättigte Verbindung entsteht,
2) noch eine offene Kette vorliegt, also kein Ringschluß stattgefunden hat,
3) die Natur eines primären Alkohols auch gewahrt geblieben ist.

Das Vorhandensein der zwei Doppelbindungen im Molekül des Dibromgeraniols konnte ich bestätigt finden. Ich habe das Dibromgeraniol nämlich hydriert unter Benutzung von Palladium, das ich auf Blutkohle aufgetragen hatte. Hierbei habe ich gefunden, daß zur Hydrierung vier Mole Wasserstoff notwendig sind. Die vier Mole verteilen sich so auf das Molekül, daß je ein Mol von den beiden Doppelbindungen zur Absättigung und je ein Mol zur Abspaltung von Brom verbraucht werden. Die Abspaltung des im Molekül des Dibromgeraniols noch vorhandenen Broms ist eine quantitative, wie ich durch Titration feststellen konnte. Solche quantitativen Halogenbestimmungen auf katalytischem Wege hat M. Busch[1]) empfohlen. Ich habe jedoch von seiner Methode, bei der zur Wasserstoffentwicklung Hydrazinhydrat zur Anwendung

[1]) M. Busch, Zeitschr. f. angew. 1925. S. 519.

kommt, abgesehen, weil ich gleichzeitig die aufgenommene Menge Wasserstoff messen wollte. Die Hydrierung habe ich deshalb in einer Schüttelente vorgenommen, in die ich Wasserstoff aus einem Kipp'schen Apparat einleitete und diesen durch ein Azotometer zur Messung brachte. Bei der Hydrierung des Dibromgeraniols erhielt ich ein gelbliches Öl, das beim Destillieren wasserklar in zwei Fraktionen überging. Die Siedepunkte beider Fraktionen stimmten mit denen überein, die Willstätter und Mayer[1]) bei der Hydrierung des Geraniols erhalten hatten. Der apfelsinenschalenartige Geruch des frisch destillierten Dibromgeraniols war in einen sehr angenehmen, milden und an Rosen erinnernden Geruch übergegangen. Es liegt also kein Grund vor zu zweifeln, daß die erhaltenen Produkte Tetrahydrogeraniol (2,6 Dimethyloktan8ol) und 2,6 Dimetyloktan sind. Damit ist also das Vorhandensein der beiden Doppelbindungen im Molekül des Dibromgeraniols als feststehend anzusehen. Gleichzeitig ergibt sich hieraus, daß die offene Kette intakt geblieben ist.

Es galt nun zu beweisen, daß in dem erhaltenen Bromabspaltungsprodukt des Geranioltetrabromids ein Alkohol vorliegt. Als Beweise für einen Alkohol sind zu betrachten: die Ester und der Aldehyd mit seinen Derivaten.

Ein Nachweis der alkoholischen Hydroxylgruppe ist durch die Veresterung des Dibromgeraniols gelungen. Wieder mit Hilfe von Pyridin konnte ich den p.Nitrobenzoesäureester darstellen, der aus Eisessig in schönen Kristallen erhältlich ist. Auch das Dibromgeraniolazetat habe ich darstellen können unter Verwendung von Azetylchlorid und Pyridin. Der Ester ist ein gelbliches Öl, das sich durch Destillation im Hochvakuum reinigen läßt, wenn auch nur unter Anwendung der größten Vorsicht, da bei der Destillation leicht eine Verharzung eintritt.

Allein dieser Nachweis genügte mir noch nicht. Der sicherste Beweis für das Vorhandensein eines primären Alkohols ist die Überführbarkeit in einen Aldehyd und dessen Verbindungen. Zwar gelingt die Oxydation des Dibromgeraniols mit Kaliumdichromat-Schwefelsäure, doch sind die zu überwindenden Schwierigkeiten bei der Darstellung des Dibromgeranials (Dibromcitrals) nicht unbedeutend. Abhängig ist die Darstellung von zwei Faktoren, von der Reinheit des angewendeten Dibromgeraniols und von der Konzentration der Kaliumdichromat-Schwefelsäurelösung. Da nämlich die Reinigungsmethode für das Dibromgeraniol noch nicht gefunden werden konnte, ist dieser Faktor unsicher, jedoch läßt sich das Dibromgeraniol durch häufige Destillation im Hochvakuum so reinigen, daß es zur Darstellung des Aldehyds gut verwendbar ist. Die Konzentration der Kaliumdichromat-Schwefelsäurelösung mußte empirisch festgelegt werden. So gelang es denn auch, den Bromcitral in guter Ausbeute zu erhalten. Die Reinigung des Aldehyds war wiederum ziemlich schwierig, da durch die Destillation im Hochvakuum kein reines Produkt erhalten wurde. Die vollständige Reinigung gelang erst über die kristallinische Natriumbisulfitverbindung.

Aus dem Dibromgeranial erhielt ich leicht das p.Nitrophenylhydrazon und das Semikarbazon, zwei typische Aldehydverbindungen. Das in essigsaurer Lösung mit p.Nitrophenylhydrazin hergestellte Hydrazon ist von schöner roter

[1]) Willstätter und Mayer, Ber. 41, I. S. 1478/79.

Farbe. Kristallisiert man es jedoch aus Pyridin um, so nimmt es eine gelbe Farbe an. Diese Farbänderung scheint mit der Größe der ausfallenden Kristalle in Verbindung zu bringen zu sein.

Auch das Dibromgeranialsemikarbazon läßt sich unschwer in wässrig alkoholischer Lösung erhalten. Es ist eine kristallinische Substanz, die aus Alkohol und Benzol umkristallisiert werden kann.

Diese Versuche haben also die Alkoholnatur des neu dargestellten Dibromgeraniols bewiesen, sodaß nunmehr kein Zweifel besteht über den Charakter der gefundenen Verbindung. Einzig und allein ist noch die Lage der einen Doppelbindung zu klären übrig geblieben, übereinstimmend mit der Lage der Doppelbindung beim Geraniol.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend sei bemerkt, daß durch diese Arbeit die drei gestellten Aufgaben erledigt wurden:

1) Die Aufklärung über das Verhalten der beiden Doppelbindungen im Molekül des Geraniols dem Brom gegenüber.
2) Die schnelle und sichere Darstellung des Geranioltetrabromids und die Schaffung einiger Kenntnisse über die Ester des Geranioltetrabromids.
3) Die Abspaltung von Brom aus dem Geranioltetrabromid und die Identifikation des Reaktionsproduktes als Dibromgeraniol.

Zu diesem Zwecke habe ich einmal Versuche gemacht über ein Geranioldibromid. Zum anderen wurde eine neue Darstellungsmethode für das Geranioltetrabromid ausgearbeitet. Ferner habe ich Verseifungsversuche, Bromabspaltungen und Hydrierungen vorgenommen.

Im Laufe der Arbeit habe ich dargestellt als bisher unbekannte Verbindungen:

1. Geranioltetrabromid- p.Nitrobenzoat.
2. Geraniol- p.Nitrobenzoat.
2. Linalool- p.Nitrobenzoat.
4. Linalooltetrabromid- p.Nitrobenzoat.
5. Nerol- p.Nitrobenzoat.
6. Neroltetrabromid- p.Nitrobenzoat.
7. Geranioltetrabromidbenzoat.
8. Geranioltetrabromidazetat .
9. Dibromgeraniol.
10. Dibromgeraniol- p.Nitrobenzoat.
11. Dibromgeraniolazetat.
12. Dibromgeraniolbenzoat.
13. Dibromgeranial. (Dibromcitral).
14. Dibromgeranial-Natriumbisulfitverbdg.
15. Dibromgeranial- p.Nitrophenylhydrazon.
16. Dibromgeranialsemikarbazon.

Erster Versuch.

Versuch zur Darstellung von Geranioldibromid, Bromierung mit Pyridindibromid-Bromhydrat.

Nach der Vorschrift, die K. W. Rosenmund und Kuhnhenn[1]) gegeben haben, stellte ich das kristallinische Pyridindibromidbromhydrat her. 15,4 gr. Geraniol löste ich in Eisessig unter Zugabe von soviel Chloroform, daß die Lösung beim Abkühlen auf —10 Grad nicht vollständig erstarrte. Diese Lösung versetzte ich mit der berechneten Menge (31,9 gr.) Pyridindibromidbromhydrat bei einer Temperatur von —10 Grad. Das Pyridindibromidbromhydrat hatte ich vorher in Eisessig aufgeschwemmt. Es trat Erwärmung ein. Nach beendigter Reaktion dampfte ich Eisessig und Chloroform so weit als möglich im Vakuum bei einer Außentemperatur von 30 bis 40 Grad ab. Dann nahm ich das gelbliche Öl mit Äther auf und wusch mehrere Male mit Wasser durch zur Entfernung des Pyridinbromhydrats. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl, das schwach gelblich gefärbt war, stellte ich im Vakuumexsikkator an einen dunklen Ort zur Kristallisation.

Zweiter Versuch.

Versuch zur Darstellung von Geranioldibromid, Bromierung mit Pyridinsulfatdibromid.

0,8 Gramm Pyridin löste ich in Eisessig und kühlte die Lösung mit Eis. Desgleichen wurde eine Lösung von 9,8 Gramm konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig mit Eis gekühlt. Beide Lösungen gab ich zusammen und versetzte das entstandene Pyridinsulfat mit 15,9 Gramm Brom. Mit dieser Lösung nahm ich die Bromierung, wie im ersten Versuch angegeben, vor. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Öl stellte ich gleichfalls in den Exsikkator. Auch beim portionsweisen Zugeben des Pyridinsulfatdibromids erhielt ich ein gleiches Öl.

Versuch 3.

Versuch zur Darstellung eines Geranioldibromids, Bromierung mit einer Brom-Chloroformlösung.

15,4 Gramm Geraniol löste ich in Chloroform und kühlte die Lösung in einem Kohlensäureschnee-Äthergemisch stark ab. 15,9 Gramm Brom, das ich in Chloroform gelöst hatte, tropfte ich nun aus einer Bürette unter dauerndem Rühren in die Geraniollösung ein. Das Chloroform dampfte ich nach beendigter Reaktion im Vakuum bei einer Außentemperatur von nicht mehr als 40 Grad ab und stellte das Reaktionsprodukt wie bei den vorigen Versuchen zur Kristallisation hin. Nach drei Monate langem Stehen im Vakuumexsikkator erhielt ich aus allen drei Versuchen Kristalle. Die Kristallisation begünstigte ich durch Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand. Die Kristalle wurden schließlich abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag nach häufigem Umkristallisieren bei 70 Grad.

[1]) Rosenmund und Kuhnhenn, Ber. 56, II. S. 1264.

Die Brombestimmung ergab für 0,1467 Gramm Substanz 0,2306 Gramm AgBr.

Brom berechnet für Dibromid	50,9 %
Brom berechnet für Tetrabromid	67,47%
Brom gefunden	66,90%

Ich hatte also kein Geranioldibromid, sondern Geranioltetrabromid erhalten. Die Ergebnisse waren bei allen Versuchen die gleichen.

Versuch 4.

Darstellung von Geranioltetrabromid nach von Soden und Treff.

Das zu verwendende Geraniol wurde in der von von Soden und Treff[1]) angegebenen Weise über das Geranioldiphenylurethan gereinigt. 15,4 Gramm dieses reinen Geraniols bromierte ich langsam in der von von Soden und Treff vorgeschriebenen Art mit der berechneten Menge (31,9 Gramm) Brom aus einer Bürette. Das zur Lösung genommene Chloroform ließ sich freiwillig verdampfen und stellte das Geranioltetrabromid in den Exsikkator. Erst nach mehreren Monaten war das Geranioltetrabromid auskristallisiert, entsprechend den Angaben von v. Soden und Treff.

F.P. nach dem Umkristallisieren: 70 Grad.

Versuch 5.

Versuch zur Darstellung von Geranioltetrabromid nach von Soden und Treff aus Geraniol, das **nur über die Chlorcalciumverbindung gereinigt** war.

Die gleichen Gewichte Geraniol („Schimmel" oder „Kahlbaum") und Chlorcalcium, das zur vollständigen Befreiung von Wasser frisch umgeschmolzen war, wurden innig mit einander verrieben. Nach einigen Stunden war die Masse fest und sehr hart geworden. Man muß das Gemisch natürlich im Exsikkator aufbewahren, da die Chlorcalciumverbindung schon durch die Feuchtigkeit der Luft teilweise zersetzt wird. Ich zerkleinerte nun die feste Verbindung, wusch verschiedene Male mit Äther aus und zersetzte dann mit Wasser. Das Geraniol trennte ich im Schütteltrichter und destillierte es im Vakuum. Das auf diese Weise gereinigte Geraniol muß unbedingt farblos sein, da es sonst immer noch von leicht verharzenden Bestandteilen verunreinigt ist. Sieht das Geraniol gelblich aus, so ist die Reinigung zu wiederholen.

Nachdem ich das Geraniol so gereinigt hatte, nahm ich die Bromierung nach von Soden und Treff vor. Das entstandene Produkt war aber schon nach wenigen Wochen Stehen im Exsikkator derartig verharzt, daß sich eine Aufarbeitung nicht mehr lohnte.

Versuch 6.

Bromierung des Geraniols in Chloroformlösung unter **Kühlung mit Kohlensäureschnee-Äther.**

Da die intensive Wärmeentwicklung bei der Bromierung eine der Hauptursachen bei der Verharzung ist, versuchte ich zunächst bei sehr tiefen Temperaturen zu arbeiten.

[1]) von Soden und Treff, Ber. 39, S. 906—914.

15,4 Gramm Geraniol, das zuvor über das Diphenylurethan gereinigt war, löste ich in Chloroform und kühlte die Lösung mit Kohlensäureschnee-Äther. In diese stark gekühlte Lösung ließ ich unter ständigem Rühren eine Lösung von 31,9 Gramm Brom in Chloroform einfließen. Nach beendigter Reaktion dampfte ich das Chloroform bei einer Außentemperatur von höchstens 40 Grad im Vakuum ab. Das zurückbleibende Öl stellte ich zur Kristallisation in einem Exsikkator. Bei diesem Versuch erhielt ich schon nach etwa 14 Tagen eine Kristallisation, jedoch waren die Kristalle noch so unsauber, daß das Umkristallisieren fast unmöglich war.

Die Wiederholung dieses Versuches brachte beim Arbeiten in der Dunkelheit und beim Aufbewahren des Tetrabromidöls im dunklen Raum bessere Kristalle, die zwar bedeutend leichter, aber doch immer noch schwer genug zu reinigen waren.

Die Reinigung nahm ich vor zunächst durch mehrfaches Auswaschen der Kristalle mit kaltem Petroläther. Dann löste ich die immer noch grauen Kristalle in siedendem Petroläther. Beim Abkühlen in Eiswasser schied sich ein dunkelbraunes Öl ab, von dem der Petroläther 3 bis 4 mal abgegossen wurde. Die Tetrabromidlösung ist nach dem Abgießen nicht mehr braunschwarz, sondern fast farblos. Reibt man jetzt die Gefäßwände mit einem Glasstab, so kristallisiert in kurzer Zeit ein ziemlich reines, weißes Geranioltetrabromid aus. Völlig rein wird dieses Geranioltetrabromid durch nochmaliges Umkristallisieren aus viel siedendem Petroläther. Das beim erstmaligen Umkristallisieren abgeschiedene, braunschwarze Öl enthält noch eine große Menge Geranioltetrabromid, nur ist dieses sehr schwer von den harzigen Verunreinigungen zu trennen. Die Ausbeute ist deshalb bei diesen Versuchen sehr gering. Ich erhielt ungefähr nur den vierten Teil der berechneten Menge Geranioltetrabromid.

Versuch 7.

Bromierung des Geraniols in **Eisessig**-Lösung.

15,4 Gramm Geraniol löste ich in Eisessig und versetzte die Lösung mit etwas Chloroform, um eine vollständige Erstarrung beim Abkühlen zu verhindern. 31,9 Gramm Brom in Eisessiglösung wird nun in die stark gekühlte Geraniollösung (etwa —15 Grad) eingetropft und verrührt. Nachdem etwa die Hälfte des Broms aufgenommen ist, tritt eine Verfärbung ein, die später in gelb und rot umschlägt. Die Dauer der Reaktion betrug über zwei Stunden. Ich dampfte nun den Eisessig bei etwa +40 Grad Außentemperatur im Vakuum ab und stellte das Tetrabromidöl im Vakuumexsikkator in einem dunklen Raume zur Kristallisation auf. Nach langer Zeit war eine vollständige Verharzung eingetreten.

Bei einem anderen Versuch änderte ich die Aufarbeitung ab. Ich nahm die Eisessiglösung des Geranioltetrabromids mit viel Äther auf und entfernte den Eisessig durch häufiges Auswaschen mit Wasser. Zum Schluß neutralisierte ich mit Natriumbikarbonatlösung und trocknete die ätherische Lösung mit Natriumsulfat sicc. Die ätherische Lösung hatte jetzt noch eine hellrote Farbe. Den Äther ließ ich freiwillig verdampfen. Auch in diesem Falle war das Öl nach längerem Stehen völlig verharzt.

Versuch 8.

Darstellung des Geranioltetrabromids in **Ligroin** unter Kühlung mit einem Kohlensäureschnee-Äthergemisch.

15,4 Gramm Geraniol, das über das Diphenylurthan gereinigt war, und 31,9 Gramm Brom löste ich in je 50 Gramm Ligroin. Die Geraniollösung wurde unter dauerndem Rühren mit Kohlensäureschnee-Äthergemisch gekühlt. Aus einer Bürette ließ ich die Bromlösung in die kalte Geraniollösung einfließen. Während der Reaktion habe ich dauernd die Temperatur beobachtet, es wurde stets unter —20 Grad gearbeitet. Die Reaktion ist bald beendet, doch hatten sich infolge der starken Kühlung braune, ölige Massen abgeschieden, die aus fest gewordenem Brom und öligem Geranioltetrabromid bestanden. Beim Auftauen wird das Brom noch absorbiert, das Rühren wird also noch fortgesetzt, bis alles Brom aufgenommen ist. Das Ligroin habe ich zum größten Teil, etwa dreiviertel der angewendeten Menge, im Vakuum abgedampft. Der Rest wird zur Kristallisation hingestellt. Im Verlauf von wenigen Tagen ist das Geranioltetrabromid auskristallisiert und zwar bedeutend reiner als bei den vorangegangenen Versuchen. Die Verunreinigungen waren deshalb verhältnismäßig gering, weil die Löslichkeit der bei der Darstellung entstehenden Harze in Ligroin sehr bedeutend ist. Dennoch nahm ich vom Ligroin als Lösungsmittel Abstand, weil die Ausbeute an kristallinischem Geranioltetrabromid immer noch zu gering ist. Ich schritt deshalb zur Bromierung in Petroläther als dem Lösungsmittel, in dem das Geranioltetrabromid am schwersten löslich ist.

Versuch 9.

Darstellung von Geranioltetrabromid in **Petroläther** mit Kohlensäureschnee-Atherkühlung.

Schon bei der Verwendung von Ligroin als Lösungsmittel bei der Bromierung hatte sich herausgestellt, daß gewisse Mengen Brom vom Ligroin absorbiert wurden. Bei der Lösung von Brom in gewöhnlichem Petroläther war die Aufnahme von Brom durch Anlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe des Petroläthers noch bedeutend stärker. Hinzu kam, daß derartig von Brom angegriffene Kohlenwasserstoffe leicht weiter dem Einfluß von Brom unterliegen. Es werden nämlich reichliche Mengen von Bromwasserstoff von diesem Petroläther entwickelt, wahrscheinlich unter Bildung mehrfach substituierter Kohlenwasserstoffe. Die Einwirkung von Bromwasserstoff ruft bei der Bromierung eine sehr starke Verharzung hervor, auch entstehen andere, unerwünschte Produkte. Die Einwirkung des Bromwasserstoffs muß aus diesem Grunde nach Möglichkeit vermieden werden. Ich habe deshalb stets Prüfungen auf Beständigkeit gegen Brom mit den Petroläthern vorgenommen, die zur Bromierung verwendet werden sollten. Es liegt in der Natur des Petroläthers, daß sich eine geringe Unbeständigkeit nicht vermeiden läßt. Im allgemeinen hat sich der Petroläther „Kahlbaum D. A. B. 5" für geeignet erwiesen.

In etwa 100 ccm Petroläther löste ich 15,4 Gramm Geraniol in ungefähr 50 ccm Petroläther 31,9 Gramm Brom. Die Geraniollösung kühlte ich nun in einem Kohlensäureschnee-Äthergemisch unter Rühren mit Hilfe einer Turbine stark ab. Als die Temperatur unter 25 Grad gesunken war, begann ich mit dem Zugeben des Broms. Schon nach 30 bis 40 Minuten war die gesamte

Menge Brom in die Geraniollösung eingetropft. Es hatten sich zwei Schichten gebildet, das ölige Geranioltetrabromid war aus dem Petroläther ausgefallen. Aber noch war nicht alles Brom absorbiert, denn an den Gefäßwandungen und am Rührer hing noch eine Menge infolge der starken Kälte nicht aufgenommenen, schmierig öligen Broms. Die vollständige Absorbtion fand erst beim Auftauen allmählich statt. Als alles Brom verbraucht war, konnte ich die ölige Schicht Geranioltetrabromid von dem Petroläther leicht durch Abgießen des leichteren Petroläthers trennen. Das Gewicht der öligen Masse entspricht fast der Berechnung für Geranioltetrabromid. Beim Stehen war schon nach wenigen Tagen das Geranioltetrabromid auskristallisiert. Ich hatte allerdings mit wenig kristallisiertem Geranioltetrabromid geimpft und auch des öfteren die Gefäßwandungen mit einem Glasstabe gerieben. Die Reinigung des kristallisierten Geranioltetrabromids erfolgte in der schon angegebenen Weise erst durch Waschen, dann durch Umkristallisieren.

Versuch 10.

Darstellung von Geranioltetrabromid in Petrolätherlösung unter Kühlung mit einer Eiskältemischung.

Bei der vorigen Versuchsanordnung war das gegen Schluß der Reaktion stets eintretende Verschmieren des Tetrabromidöls mit festem Brom als störend empfunden worden. Das Rühren wurde erschwert, und beim Auftauen trat infolge der schlechten Verteilung des Broms fast stets eine leichte Verharzung ein. Aus diesen Gründen entschloß ich mich, lediglich mit einer guten Kältemischung zu arbeiten. Die Anwendung dieser Methode kann nun zur bequemen, schnellen und fast quantitativen Darstellung von Geranioltetrabromid empfohlen werden.

In einem Philippsbecher von 400 bis 500 ccm Inhalt werden 30,8 Gramm Geraniol in 150 bis 200 ccm Petroläther gelöst und in einem Kältegemisch auf —10 bis —12 Grad unter dauerndem Rühren mit einer Rührmaschine abgekühlt. Als Kältemischung wurde ein Gemisch von etwa 70 Teilen Eis und etwa 30 Teilen Ammoniumchlorid und Natriumnitrat verwendet. Die Verwendung von Viehsalz empfiehlt sich nicht, da sich dann die Temperatur nicht so gut hält. Nun löste ich 63,8 Gramm Brom in etwa 100 ccm Petroläther und ließ diese Bromlösung aus einer Bürette unter dauerndem Rühren in die Geraniollösung eintropfen. Während der Bromierung habe ich ständig die Temperatur beobachtet und durch Erneuern des Kältegemisches und Regulierung der Bromzugabe stets zwischen —7 und —11 Grad gehalten. Das Geranioltetrabromid fällt bereits aus, wenn noch nicht die Hälfte des berechneten Broms zugetropft ist. Das ausgefallene, farblose Öl muß mit dem Rührer dauernd aufgewirbelt werden, da es noch viel Geraniol eingeschlossen hat. Gegen Schluß der Reaktion wird die Aufnahme von Brom so langsam, daß sich der überstehende Petroläther rot färbt. Mit der Zugabe von Brom wird immer so lange gewartet, bis die Rotfärbung im Petroläther wieder verschwunden ist. Dauert die Aufnahme allzu lange, so wird die Bromierung abgebrochen, auch wenn die berechnete Menge Brom nicht vollständig aufgenommen ist. Ein Überschuß von Brom muß nämlich auf jeden Fall wegen der damit verbundenen Verharzung vermieden werden. Nach beendigter Bromierung ließ ich das Reaktionsgemisch unter weiterem Rühren stehen, bis etwa Zimmertemperatur erreicht war. Ich goß den Petroläther ab und löste

das Tetrabromidöl in Ligroin. Die Kristallisation trat bereits über Nacht ein. Die schneeweißen Nadeln ordneten sich zu warzenförmigen Gebilden, und im Verlauf von zwei bis drei Tagen ist das Tetrabromid mit guter Ausbeute kristallinisch geworden.

Bei späteren Versuchen löste ich das Tetrabromidöl nicht mehr in Ligroin, sondern wusch es mit dem Rührer mehrmals mit frischem Petroläther durch und ließ es unter einer Petrolätherschicht kristallisieren. Durch dieses Verfahren erhielt ein schon ziemlich reines Geranioltetrabromid in fast quantitativer Ausbeute.

Versuch 11.

Darstellung von Geranioltetrabromid aus Geraniol, das **über die Chlorcalciumverbindung gereinigt** ist.

Reichlich zeitraubend bei der Darstellung des Geranioltetrabromids ist noch die Reinigung des Geraniols über sein Diphenylurethan. So habe ich versucht, die Bromierung in Petroläther durchzuführen mit einem Geraniol, das nur nach der in Versuch 5 angegebenen Weise über die Chlorcalciumverbindung gereinigt war. Ich löste 15,4 Gramm solchen Geraniols in 100 ccm Petroläther und bromierte mit einer Lösung von 31,9 Gramm Brom in 50 ccm Petroläther wie im vorigen Versuch angegeben. Auch hier trat schon nach Zugabe der Hälfte des berechneten Broms eine Ausfällung von öligem Geranioltetrabromid ein. Nachdem alles Brom aufgenommen und die Zimmertemperatur wieder erreicht war, goß ich den überstehenden Petroläther ab. Das Gewicht des öligen Geranioltetrabromids betrug etwa 45 Gramm, der Theorie fast entsprechend. Ich übergoß das Öl wieder mit Petroläther und ließ es bis zum andern Tag auskristallisieren. Auch hier erhielt ich eine fast quantitative Ausbeute, sodaß sich für die Zukunft die Reinigung des Geraniols über das Diphenylurethan erübrigt.

Versuch 12.

Darstellung von kristallinischem Geranioltetrabromid aus **ungereinigtem Geraniol.**

Nachdem sich ergeben hat, daß durch die Anwendung von Petroläther bei der Bromierung von Geraniol die umständliche Reinigung über das Geraniol-diphenylurethan überflüssig geworden ist, liegt die Frage nahe, wie weit es möglich ist, aus dem im Handel erhältlichen Geraniol ein kristallisiertes Geranioltetrabromid zu erhalten. Die Frage ist um so wichtiger, als bei der Reinigung von Geraniol auch über die Chlorcalciumverbindung nicht unerhebliche Mengen Geraniols verloren gehen. Ich habe nun das Geraniol, was ich von der bekannten Firma Schimmel u. Co., Miltitz b. Leipzig, erhielt, ohne Reinigungsmethoden in der in Versuch 10 angegebenen Weise bromiert. Die Bromierung verlief genau wie die vorhergehende. Auch die Ausbeute an kristallinischem Geranioltetrabromid war vollständig zufriedenstellend. Das Geraniol scheint von der Firma Schimmel u. Co. schon in guter Reinheit geliefert zu werden. Nicht so verliefen die Versuche, die ich mit einem Geraniol, das ich von der Firma Kahlbaum bezogen hatte, vornahm. Schon äußerlich unterschied sich dieses Geraniol von dem farblosen der Firma Schimmel durch eine gelbe Farbe. Ich nahm mit dem Geraniol in der beschrie-

benen Weise verschiedene Bromierungen vor. Ein kristallinisches Geraniol-tetrabromid konnte ich erst nach längerem Stehen erhalten, und auch dieses war reichlich verharzt, so daß die Reinigung wieder bedeutende Schwierigkeiten machte. Eine Reinigung dieses Geraniols ist deshalb erforderlich.

Versuch 13.

Darstellung des **Geranioltetrabromid-p.Nitrobenzoesäureesters** mit p. Nitrobenzoylchlorid und Pyridin.

$$C_4H_7Br_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}Br \cdot CHBr \cdot CH_2O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

20 Gramm kristallisiertes Geranioltetrabromid löste ich in 16 Gramm Pyridin. Ich pulverisierte dann 8 Gramm p.Nitrobenzoylchlorid in einer Reibschale und schlemmte es in Pyridin auf. Die Lösung von Geranioltetra-bromid goß ich zu diesem Brei von p.Nitrobenzoylchlorid und Pyridin und verrieb beides miteinander. Bald trat Erwärmung ein, und der Brei wurde fest. Nach sechsstündigem Stehen nahm ich mit Äther auf und wusch zur Entfernung der überschüssigen p.Nitrobenzoesäure mehrere Male mit 20%iger Natronlauge. Jetzt schüttelte ich den Äther noch mit Wasser und 20%iger Schwefelsäure durch. Schließlich wurde der Äther mit Natriumbikarbonat neutralisiert und mit Natriumsulfat sicc. getrocknet Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein bräunliches Öl zurück, aus dem sich bald Kristalle abschieden. Diese konnten aus viel Alkohol umkristallisiert werden. Das Umkristallisieren des Geranioltetrabromid-p.Nitrobenzoats muß mit größter Vorsicht vorgenommen werden, da beim Überhitzen mit Alkohol der Ester harzähnlich ausfällt und dann kaum noch umkristallisiert werden kann. Aus Eisessig kann das Umkristallisieren bedeutend leichter vorgenommen werden. Auch ist bei Anwendung von Eisessig ein weniger häufiges Umkristallisieren erforderlich, andererseits ist aber die Löslichkeit in Eisessig viel größer, so daß auch größere Verluste eintreten.

Das Geranioltetrabromid-p. Nitrobenzoat kristallisiert in weißen Nadeln, die sich zu Warzen vereinigen; der viermal aus Eisessig umkristallisierte Ester zeigte den Schmelzpunkt 126 Grad. Der Ester ist leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, Ligroin und Petroläther.

Brombestimmung:

0,1716 Gramm Ester ergaben 0,2129 Gramm AgBr.
berechnet für Brom: 51,32 %
gefunden: 51,45 %

Stickstoffbestimmung:

0,2080 Gramm Ester ergaben 4,2 Kubikzentimeter Stickstoff bei 23 Grad und 757 Millimeter Druck.
berechnet für Stickstoff: 2,25 %
gefunden: 2,32 %

Versuch 14.

Darstellung von **Geranioltetrabromidbenzoat** aus Geranioltetrabromid und Benzoylchlorid mit Pyridin.

$$C_4H_7Br_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CBr}} \cdot CHBr \cdot CH_2O \cdot OC \cdot C_6H_5$$

5 Gramm Geranioltetrabromid (F. P. 70°) und 5 Gramm Benzoylchlorid schüttelte ich unter Zugabe von 4 Gramm Pyridin im Erlenmeyer kräftig durch. Als ich darauf mit einer conc. Kalilauge behandelte, trat eine starke Erwärmung ein und eine Zusammenballung fand statt. Ich nahm mit Äther auf und schüttelte mit Wasser durch. Dann wusch ich mehrere Male mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure. Nachdem die ätherische Lösung neutralisiert und getrocknet war, dampfte ich den Äther ab, und es blieb ein Öl zurück, das ich in wenig Eisessig löste. Beim Erkalten schieden sich weiße Kristalle ab, die zu wiederholten Malen aus Alkohol und Eisessig umkristallisiert wurden. Der Ester zeigte nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 108 Grad.

Brombestimmung:

0,2664 Gramm Ester ergaben 0,3431 Gramm AgBr.
für Brom berechnet: 55,32 %
gefunden: 54,81 %

Versuch 15.

Versuch zur Darstellung von **Geranioltetrabromidazetat** aus Geraniol tetrabromid und Azetylchlorid mit Pyridin.

$$C_4H_7Br_2 \cdot (CH_2)_2 \quad \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CBr_2}} \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \quad CH_3$$

Ich löste 5 Gramm Geranioltetrabromid in Pyridin auf und kühlte die Lösung in einer Kältemischung auf — 5 Grad ab. Unter häufigem Umschütteln gab ich langsam 4 Gramm Azetylchlorid zu und versetzte mit conc. Natronlauge. Es trat starke Erwärmung ein. Nachdem die Reaktion beendet war, nahm ich mit Äther auf und wusch die ätherische Lösung verschiedene Male mit Natronlauge und dann mit Schwefelsäure. Nach der Neutralisation und dem Trocknen des Äthers, dies geschah wie bei allen Versuchen mit Natriumsulfat sicc., dampfte ich den Äther ab. Es blieb ein dunkles Öl zurück, das sich in heißem Alkohol lösen ließ, in der Kälte aber wieder ausfiel. Es ist mir nicht gelungen, dieses Geranioltetrabromidazetat zur Kristallisation zu bringen, auch nicht nach monatelangem Stehen im Exsikkator an einem dunklen Ort. Bei einem Destillationsversuch im Hochvakuum bei 0,1 Millimeter Druck trat sofort Zersetzung ein.

Versuch 16.

Versuch zur Veresterung des Geranioltetrabromids mit Diphenylharnstoffchlorid.

Ich löste 15 Gramm Geranioltetrabromid in wenig Benzol, desgleichen 9 Gramm Diphenylharnstoffchlorid. Beide Lösungen vereinigte ich miteinander und gab unter dauerndem Schütteln Pyridin im Überschuß zu. Es hatte sich

beim Stehen der Reaktionsmasse eine feste Verbindung abgeschieden, die wahrscheinlich aus einer Anlagerungsverbindung des Diphenylharnstoffchlorids an Pyridin bestand. Nachdem die Mischung vier Tage gestanden hatte, kristallisierte nämlich nach dem Aufarbeiten des Geranioltetrabromid fast quantitativ wieder aus (F. P. 70 Grad). Eine Veresterung des Geranioltetrabromids mit Diphenylkarbaminsäure ist trotz wiederholter Versuche nicht gelungen.

Versuch 17.

Darstellung von **Geraniol-p. Nitrobenzoat,** Veresterung des Geraniols mit p. Nitrobenzoylchlorid mit Hilfe von Pyridin oder Chinolin.

$$C_4H_7 \cdot (CH_2)_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

Die Darstellung des in Versuch 13 erhaltenen p. Nitrobenzoesäureesters des Geranioltetrabromids ist mir nicht allein durch Veresterung des Geranioltetrabromids gelungen, sondern auch durch die Bromierung des Geraniol-p. Nitrobenzoats. Dieses habe ich hergestellt durch Veresterung des Geraniols mit p. Nitrobenzoylchlorid.

18,5 Gramm p.Nitrobenzoylchlorid schwemmte ich in 13 Gramm Chinolin auf und löste dann 15,4 Gramm Geraniol in 13 Gramm Chinolin. In einem Erlenmeyer wurde beides miteinander vereinigt und durchgeschüttelt. Es trat eine ziemlich starke Erwärmung ein, ich hielt jedoch die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 50 Grad. Durch Ausfallen von salzsaurem Chinolin entstand ein dicker Brei, den ich im verkorkten Erlenmeyer wenige Tage stehen ließ. Ich nahm dann mit Äther und Wasser auf, die nicht veresterte p. Nitrobenzoesäure blieb ungelöst. Ich filtrierte die Säure ab und identifizierte sie durch den Schmelzpunkt (nach dem Umkristallisieren aus Eisessig F.P. 238 Grad). Die ätherische Lösung wusch ich nun zuerst mit Natronlauge, dann verschiedene Male mit Schwefelsäure und neutralisierte sie schließlich. Nach dem Trocknen destillierte ich den Äther ab. Es blieb ein gelbes Öl zurück, das beim Erkalten schnell erstarrte. Der Ester wird aus Ligroin oder Petroläther umkristallisiert. Hat man diese Reinigung mit reichlichen Mengen des Lösungsmittels vier- bis fünfmal vorgenommen, so erhält man das p.Nitrobenzoat in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 45 Grad.

Beim völligen Verdunsten des Lösungsmittels bleibt der Ester in schräg abgeschnittenen, rhombischen Tafeln zurück. Benzol, Chloroform, Eisessig und Alkohol lösen den Ester leicht, schwerer Ligroin, schwer Petroläther.

Stickstoffbestimmung:

0,2073 Gramm Ester ergaben 8,3 Kubikzentimeter Stickstoff bei 18,5 Grad und 770 Millimeter Druck.

für Stickstoff berechnet: 4,62 %

gefunden: 4,75 %

Zur Darstellung des Geraniol-p.Nitrobenzoylesters habe ich statt des Chinolins auch Pyridin verwendet.

18,5 Gramm p. Nitrobenzoylchlorid übergoß ich mit 15,4 Gramm Geraniol in einem Porzellanmörser und verrieb beides innig miteinander. Hierzu gab ich tropfenweise unter dauerndem Rühren Pyridin. Es trat Erwärmung ein und Pyridinchlorhydrat schied sich aus. Der dicke Brei, der entstanden war, wurde noch eine Weile durch Reiben vermischt und blieb dann etwa vier Stunden stehen. Die Aufarbeitung habe ich in der gleichen Weise vorgenommen wie bei der Darstellung mit Chinolin.

Aus diesem Ester wurde durch Bromierung das Geranioltetrabromid-p. Nitrobenzoat gewonnen.

Versuch 18.

Darstellung von Geranioltetrabromid-p. Nitrobenzoesäureester durch **Bromierung von Geraniol-p. Nitrobenzoat.**

30,3 Gramm Geraniol-p. Nitrobenzoat löste ich in reichlicher Menge Eisessig und versetzte diese Lösung mit Chloroform, um bei der Abkühlung ein vollständiges Gefrieren zu vermeiden. In einem Kältegemisch kühlte ich diese Lösung auf — 7 Grad. ab. Darauf ließ ich eine Bromeisessiglösung, enthaltend 32 Gramm Brom, aus einer Bürette unter ständigem Rühren langsam in die Eisessiglösung des Geraniolesters eintropfen. Schon beim Zugeben der letzten Hälfte der Bromlösung fiel das Geranioltetrabromid-p. Nitrobenzoat in weißen Kristallen aus. Der Ester wurde nach beendigter Bromierung abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt ist nach mehrmaligem Umkristallisieren übereinstimmend mit dem des Esters, den ich aus Geranioltetrabromid durch Veresterung erhalten hatte: F. P. 126 Grad.

Zum Vergleich mit diesen Geraniolderivaten versuchte ich die Darstellung der entsprechenden Abkömmlinge von den Isomeren des Geraniols, dem Nerol und dem Linalool. Die Darstellungsweisen und die erhaltenen Substanzen entsprachen völlig den der Geraniolderivate.

Versuch 19.

Darstellung von **Nerol-p.Nitrobenzoat.**

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2O\cdot OC\cdot C_6H_4\cdot NO_2$$

15,4 Gramm Nerol rein verrieb ich mit 18,5 Gramm p.Nitrobenzoylchlorid in einem Mörser und setzte etwa 20 Gramm Pyridin portionsweise unter dauerndem Verreiben hinzu. Es trat Erwärmung ein und Ausscheidung eines dicken Breies von salzsaurem Pyridin unter Bildung des Neroloesters. Ich ließ das Reaktionsgemisch etwa drei Stunden stehen und nahm dann mit Wasser und Äther auf. Beim Behandeln mit Natronlauge im Schütteltrichter löst sich nur ein Teil der nicht in Reaktion getretenen p. Nitrobenzoesäure, der andere Teil wird durch Filtration entfernt. Die ätherische Lösung des Neroloesters wird noch weiter gewaschen mit Natronlauge, dann mit Wasser und Schwefelsäure. Nach dem Neutralisieren habe ich den Äther getrocknet und dann abgedampft. In der Kälte erstarrt der Rückstand in gelben Kristallen. Ich kristallisierte den Ester aus Petroläther um, jedoch ist dieses besonders schwierig, weil

das Nerol-p. Nitrobenzoat bereits bei etwa 33 Grad schmilzt und vom Petroläther schon erheblich gelöst wird. In Eisessig, Alkohol, Benzol, Azeton, Chloroform und Ligroin ist der Ester leicht löslich.

Stickstoffbestimmung:

0,1912 Gramm Ester ergaben 8,03 Kubikzentimeter Stickstoff bei 19 Grad und 759 Millimeter Druck.

für Stickstoff berechnet: 4,62 %

gefunden: 4,90 %

Versuch 20.

Darstellung von **Neroltetrabomid-p. Nitrobenzoat** durch Bromierung des Nerol-p. Nitrobenzoats.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr \cdot CHBr \cdot (CH_2)_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CBr}} \cdot CHBr \cdot CH_2O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

30,3 Gramm Nerol-p. Nitrobenzoesäureester löste ich in Eisessig unter Zugabe von Chloroform und kühlte diese Lösung auf —10 Grad ab. Eine Brom-Eisessiglösung, enthaltend 31,9 Gramm Brom in etwa 30 Kubikzentimeter Eisessig, ließ ich aus einer Bürette tropfenweise in die Neroleslerlösung einfließen. Während dieser Einwirkung von Brom habe ich dauernd gerührt und die Temperatur stets unter —5 Grad gehalten. Nach dem Auftauen nahm ich mit Aether auf und entfernte den Eisessig durch häufiges Waschen mit Wasser so weit als möglich. Die völlige Neutralisation nahm ich mit Natriumbikarbonat vor und wusch dann nochmals mit Wasser durch. Nach dem Trocknen dampfte ich den Aether und das zurückgebliebene Chloroform möglichst weit ab. Ueber Nacht war der Ester in Nadeln auskristallisiert. Das Umkristallisieren wird am besten aus Eisessig vorgenommen, gelingt aber auch mit Benzol oder Alkohol. In Petroläther und Ligroin ist der Ester sehr schwer löslich, leicht dagegen in Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 108 Grad.

Brombestimmung:

0,1857 Gramm Ester ergaben 0,2275 Gramm AgBr.

für Brom wurde berechnet: 51,32 %

gefunden: 52,14 %

Versuch 21.

Darstellung von **Linalool-p.Nitrobenzoat.**

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C-(CH_2)_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_3\,O}{\overset{\displaystyle |}{C-CH=CH_2}} \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

15,4 Gramm Linalool verrieb ich mit 18,5 Gramm p.Nitrobenzoylchlorid im Porzellanmörser. Unter dauerndem Rühren tropfte ich etwa 20 Gramm Pyridin dazu. Unter Ausscheidung eines dicken Breies von Pyridinchlorhydrat trat eine ziemlich starke Erwärmung ein. Ich ließ das Gemisch etwa drei Stunden stehen und nahm nun mit Wasser und viel Aether auf. Beim Durch-

schütteln mit Natronlauge löst sich ein großer Teil der nicht veresterten p.Nitrobenzoesäure in der wässrigen Natronlauge. Der Rest wird durch Abfiltrieren entfernt. Nachdem ich noch vier bis fünfmal mit Natronlauge durchgeschüttelt hatte, wusch ich einige Male mit Wasser, dann mit Schwefelsäure durch. Die Neutralisation der ätherischen Lösung erfolgt in der üblichen Weise mit Natriumbikarbonatlösung, und dann wird mit Natriumsulfat getrocknet. Den Aether dampfte ich ab und brachte den Rückstand beim Erkalten bald zum Erstarren. Das Umkristallisieren gelang aus Petroläther, der viermal umkristallisierte Ester hatte den Schmelzpunkt 76 Grad.

Der Ester ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, Alkohol und Essigäther, schwerer in Ligroin, schwer in Petroläther.

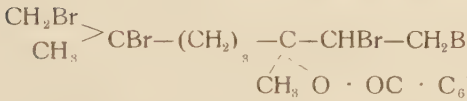
Stickstoffbestimmung:

0,2056 Gramm Ester ergaben 8,6 Kubikzentimeter Stickstoff bei 22 Grad und 755 Millimeter Druck.

für Stickstoff berechnet: 4,62 %
gefunden: 4,81 %

Versuch 22.

Bromierung des **Linalool-p.Nitrobenzoats.**



30,9 Gramm Linalool-p.Nitrobenzoat löste ich in Eisessig unter Zugabe von Chloroform und kühlte diese Lösung auf — 7 Grad ab. Aus einer Bürette ließ ich eine Lösung von 31,9 Gramm Brom in Eisessig zu dieser Linaloolesterlösung hinzuträufeln. Nach beendigter Reaktion schüttelte ich zur Entfernung des Eisessigs des öfteren die Linaloolesterlösung, die ich in Aether aufgenommen hatte, mit Wasser durch und neutralisierte schließlich mit Natriumbikarbonat. Ich wusch die ätherische Lösung dann noch einmal mit Wasser durch und trocknete sie mit Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Aethers und des zurückgebliebenen Chloroforms blieb ein Oel zurück, das über Nacht erstarrte. Der Linaloolтetrabromid-p.Nitrobenzoesäureester wurde nun aus Eisessig umkristallisiert. Er ist leicht löslich in Chloroform und Essigäther, schwerer in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther.

Brombestimmung:

0,1523 Gramm Ester ergaben 0,1843 Gramm AgBr.

für Brom berechnet: 51,32 %
gefunden: 51,50 %.

Versuch 23.

Versuch zur Verseifung des Geraniol-p.Nitrobenzoesäureesters mittels alkoholischer Kalilauge.

5 Gramm Geraniol-p.Nitrobenzoat übergoß ich mit einer alkoholischen Kalilauge, die ich durch Auflösung von einem Gramm Aetzkali in absolutem Alkohol bereitet hatte. Es trat eine geringe Erwärmung ein, und der Ester

löste sich auf. Dann fiel eine weiße Substanz aus. Ich ließ den Versuch bis zum nächsten Tage stehen, um die Ausbeute zu erhöhen. Dann nahm ich mit Aether auf und wusch mit reichlicher Menge Wasser die ätherische Lösung durch. Das ausgefallene Kaliumsalz der p.Nitrobenzoesäure löste sich leicht auf; durch Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die p.Nitrobenzoesäure aus dieser Lösung ausgefällt und konnte durch den Schmelzpunkt identifiziert werden. Die ätherische Lösung wurde nach dem Waschen getrocknet und der Aether abgedampft. Das zurückbleibende gelbliche Oel destillierte ich im Vakuum. K.P. 11 Millimeter 112 Grad. Die Ausbeute an erhaltenem Geraniol war allerdings nur gering.

Versuch 24.

Versuch zur Verseifung des Geranioltetrabromid-p.Nitrobenzoats mit alkoholischer Kalilauge.

10 Gramm Geranioltetrabromid-p.Nitrobenzoat löste ich in Benzol und versetzte diese Lösung mit einer alkoholischen Kalilauge, die durch Auflösen von 1,5 Gramm Aetzkali in absolutem Alkohol bereitet war. Mit einer Schüttelmaschine wurde diese Lösung zehn Stunden lang geschüttelt. Hierbei schieden sich reichliche Mengen eines Salzes ab, das ich nach dem Filtrieren als Kaliumbromid identifizierte. Das Benzol und den Alkohol dampfte ich nun ab und versetzte den öligen Rest mit Petroläther. Es entstanden Kristalle, die ich absaugte und aus Eisessig umkristallisierte. Durch den Schmelzpunkt 238 Grad wurden diese Kristalle als p.Nitrobenzoesäure festgestellt. Nachdem ich nun auch den Petroläther abgedampf hatte, versuchte ich das zurückbleibende Oel im Hochvakuum zu destillieren. Es trat jedoch sofort Zersetzung ein, und es gelang nicht ein Reaktionsprodukt zu isolieren.

Versuch 25.

Versuch zur Verseifung des Geranioltetrabromid-p.Nitrobenzoats mit **Bariumhydroxyd.**

5 Gramm Geranioltetrabromid-p.Nitrobenzoat löste ich in Alkohol und versetzte diese Lösung mit einer conc. wässrigen Bariumhydroxydlösung, bis der Ester ausfiel. Dann setzte ich wieder etwas Alkohol zu, so daß der Ester eben wieder gelöst war. Am Rückflußkühler kochte ich diese Lösung etwa 15 Stunden lang. Durch Zusetzen von Wasser fiel der Geranioltetrabromidester quantitativ wieder aus. In der wässrigen Lösung konnte beim Versetzen mit Schwefelsäure keine p.Nitrobenzoesäure nachgewiesen werden.

Versuch 26.

Verseifung von Geranioltetrabromid-p.Nitrobenzoat mit alkoholischem **Ammoniak.**

10 Gramm Geranioltetrabromid-p.Nitrobenzoat löste ich in Alkohol. Diese Lösung wurde in einem Erlenmeyerkolben mit Hilfe einer Schüttelmaschine unter dauerndem Durchleiten von Ammoniakgas etwa zehn Stunden lang geschüttelt. Eine Probe versetzte ich mit Wasser, es kristallisierte der Ester in Nadelbüscheln wieder aus. Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung blieb dann noch einige Tage stehen. Zur Wiedergewinnung des Esters versetzte ich nun-

mehr mit Wasser, ließ den Ester kristallisieren und filtrierte ihn ab. Die wässrig alkoholische Mutterlauge ließ ich wiederum einige Zeit stehen. Nach einigen Tagen waren hieraus lange gelbliche Nadeln auskristallisiert, die ich abfiltrierte und auf dem Tonteller trocknete. Die Beilstein'sche Halogenprobe versagte, der Schmelzpunkt der Nadeln lag bei 198 Grad. Die Kristalle waren somit p.Nitrobenzamid.

Die Verseifungsversuche haben also gezeigt, daß eine Verseifung des Geranioltetrabromid-p.Nitrobenzoats mit alkoholischer Kalilauge nicht vorgenommen werden kann, da gleichzeitig mit der Verseifung eine Abspaltung von Brom stattfindet. Eine Verseifung des Esters mit Bariumhydroxyd war trotz der langen Behandlung nicht erfolgt. Einzig und allein mit einer alkoholischen Ammoniaklösung wird sich die Verseifung durchführen lassen, wenngleich auch die Reaktionsdauer eine bedeutende ist. Von weiteren Versuchen habe ich jedoch abgesehen, da sie zu weit außerhalb des Rahmens dieser Arbeit lagen.

Versuch 27.

Abspaltung von Brom aus dem Geranioltetrabromid mit **Kaliumazetat.**

30 Gramm frisch geschmolzenes und gepulvertes Kaliumazetat löste ich in siedendem Alkohol, der zuvor über Kupfersulfat getrocknet war. Desgleichen löste ich 20 Gramm Geranioltetrabromid in absolutem Alkohol und goß beide Lösungen zusammen. Die Lösung wurde nun am Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, 24 Stunden lang gekocht. Es hatten sich reichliche Mengen von Kaliumbromid abgeschieden, die nun abfiltriert wurden. Das Gewicht dieses Kaliumbromids betrug etwa 10 Gramm, eine Menge, die der Abspaltung von zwei Atomen Brom entspricht. Von dem alkoholischen Filtrat dampfte ich nun den Alkohol zum größten Teil im Vakuum ab und nahm das zurückbleibende Oel mit viel Aether auf. Diese ätherische Lösung wusch ich häufiger mit Wasser. Nach dem Trocknen dampfte ich den Aether ab, und es blieb ein gelblichbraunes Oel zurück, das ich im Hochvakuum zu destillieren versuchte. Die Destillation ergab einen Siedepunkt von 103 bis 107 Grad bei 0,1 Millimeter Druck. Es ging jedoch nur sehr wenig Oel über, obgleich das Oel im Destillierkolben kräftig sott. Gleichzeitig trat Zersetzung ein. Eine Erhöhung der Außentemperatur, die bei einer anderen Probe des Rohöls vorgenommen wurde, ergab auch nicht mehr Ausbeute, wohl aber zersetzte sich die Substanz schneller. Ich versuchte nun eine Destillation mit Wasserdampf, aber auch diese schlug fehl. Hierbei trat ein intensiver Geruch nach Fichtennadeln auf, der deutlich die Bildung von Terpenen anzeigt. Eine Reinigung des gewonnenen Oels schien unmöglich zu sein. Ich versuchte deshalb die Gewinnung des Oels auf andere Weise durchzuführen. Die Abspaltung von Brom aus dem Geranioltetrabromid gelang mir mit Natriummethylat.

Versuch 28.

Abspaltung von Brom aus dem Geranioltetrabromid mit **Natriummethylat** in methylalkoholischer Lösung.

Zur Trocknung des für diesen Versuch verwendeten Methylalkohols wurde dieser über Natrium destilliert. In so getrocknetem Methylalkohol warf ich

durch einen senkrecht gestellten Liebig'schen Kühler 2 Gramm metallisches Natrium und erhielt auf diese Weise die zur Bromabspaltung verwendete methylalkoholische Lösung von Natriummethylat.

10 Gramm Geranioltetrabromid löste ich nun in gleichfalls über metallischem Natrium getrocknetem und destilliertem Methylalkohol und setzte zu dieser Lösung das Natriummethylat hinzu. Diese Lösung ließ ich mit einer Rührmaschine einige Stunden durchrühren. Eine reichliche Menge Natriumbromid hatte sich während dieser Zeit abgeschieden. Nach etwa vier Stunden nahm ich mit Aether auf und wusch mit eisgekühlter verdünnter Schwefelsäure verschiedene Male durch. Nach der Neutralisation und dem Trocknen der ätherischen Lösung destillierte ich den Aether ab. Es blieb ein Oel von gelber Farbe zurück. Die Destillation im Hochvakuum ergab wieder den Siedepunkt 103 bis 105 Grad bei 0,1 Millimeter Druck. Es ging etwa 1 Kubikzentimeter hellgelbes Oel über, dann destillierte zwischen 136 und 140 Grad noch eine geringere Fraktion, als schon wieder Zersetzung eintrat. Immerhin zeigte sich doch durch diesen Versuch, daß ein Oel erhalten werden kann durch Abspaltung von Brom aus dem Geranioltetrabromid, das sich auch destillieren läßt. Durch Aenderung der Versuchsbedingungen ließ sich das Resultat verbessern.

Versuch 29.

Darstellung von **Dibromgeraniol** durch Abspaltung von Brom aus Geranioltetrabromid mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung.

6 Gramm metallisches Natrium wurden sorgfältig vom anhaftenden Oxyd befreit, und, wie im vorigen Versuch beschrieben, in absolutem, über Natrium destillierten Methylalkohol gelöst. Diese Lösung vereinigte ich mit der von 15 Gramm Geranioltetrabromid in ebenfalls über Natrium destilliertem Methylalkohol unter dauerndem Rühren. Die Reaktionsmasse erwärmte sich auf 40 bis 50 Grad und wurde mehrere Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Schon nach wenigen Augenblicken hatte eine Ausscheidung von Natriumbromid begonnen, die sich schnell vermehrte. Ich ließ den Versuch bis zum nächsten Tage stehen. Im Schütteltrichter nahm ich mit viel Aether auf und kühlte diesen durch Einwerfen von Eisstückchen. Mit stark eisgekühlter verdünnter Schwefelsäure nahm ich nun die Zersetzung des überschüssigen Natriummethylats vor. Nachdem ich ungefähr vier- oder fünfmal mit Schwefelsäure durchgeschüttelt hatte, wurde die ätherische Lösung neutralisiert und getrocknet. Ich dampfte den Aether ab, und es blieb als gelbes Oel das rohe Dibromgeraniol zurück. Die Ausbeute dieses Rohöls entspricht der Theorie.

Das rohe Dibromgeraniol muß von den noch anhaftenden, harzigen Stoffen möglichst schnell befreit werden, da schon während des Stehens an der Luft eine bedeutende Zersetzung eintritt. Schon 20stündiges Stehen vermindert

die Ausbeute an destillierbarem Dibromgeraniol um die Hälfte. Für die Erlangung einer guten Ausbeute an brauchbarem Dibromgeraniol sind bei der Destillation einige Momente zu berücksichtigen. Einmal ist es unumgänglich, ein sehr gutes Hochvakuum zur Destillation anzuwenden, da schon bei einem Millimeter Druck und der dann erforderlichen Außentemperatur von 150 Grad (das Oel siedet bei 1 Millimeter Druck zwischen 135 und 138 Grad) eine starke Zersetzung eintritt. Ich habe aus diesem Grunde die Destillation immer nur vorgenommen bei einem Vakuum unter 0,3 Millimeter. Auch die Tatsache verdient große Beachtung, daß bei längerem Erhitzen des Dibromgeraniols auf die Außentemperatur von 120 bis 125 Grad, die bei der Destillation mit einem Druck von 0,1 Millimeter erforderlich ist, ebenfalls eine Zersetzung eintritt. Nun aber geht das Oel infolge der noch immerhin nicht unbeträchtlichen Menge anhaftender Harze vor allem bei der ersten Destillation sehr langsam über. Aus diesem Grunde habe ich zur Destillation des Dibromgeraniols nur Claisenkolben von 20 Kubikzentimeter Inhalt verwendet.

Das gewonnene Rohöl habe ich nun unter Beachtung der erwähnten Punkte im Hochvakuum destilliert. Es geht bei einer Außentemperatur von 120 bis 125 Grad bei 103 Grad und einem Druck von 0,1 Millimeter über. Bei der ersten Destillation, die sehr lange dauert, weil das Oel nur tropfenweise übergeht, bleibt eine Menge harziger Produkte zurück. Das Destillieren geht bei der zweiten und dritten Destillation bedeutend schneller, aber auch hier bleibt noch ein Rückstand von braungefärbten Harzen. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der Theorie. Das erhaltene Dibromgeraniol ist eine fast wasserhelle Flüssigkeit von nur geringem gelbgrünlichem Schimmer. Frisch destilliert hat es einen Geruch nach Apfelsinenschalen, nach längerem Stehen im Exsikkator riecht es nußartig.

Ich habe nun Vergleichsversuche gemacht zur Herstellung von Dibromgeraniol, auch aus einem Geranioltetrabromid, hergestellt durch Bromierung von Geraniol in Petroläther, ohne dessen Kristallisation abzuwarten, ohne also das Geranioltetrabromidöl zu reinigen. Da die erhaltene Ausbeute an reinem Dibromgeraniol nicht geringer war, habe ich zur ferneren Darstellung von Dibromgeraniol nur das dickflüssige Geranioltetrabromidöl angewendet, da doch bei der Umkristallisation stets Verluste eintreten.

Das bei der Darstellung von Dibromgeraniol mit Natriummethylat ausgeschiedene Natriumbromid wurde mit n/10 $AgNO_3$ titriert. Zu diesem Zwecke füllte ich das aufbewahrte Waschwasser auf 1000 Kubikzentimeter auf. 50 Kubikzentimeter dieser Lösung verbrauchten 31,94 Kubikzentimeter n/10 $AgNO_3$. Gefunden wurden demnach in 1000 Kubikzentimeter 5,1 Gramm Brom, berechnet 5,06 Gramm Brom. Die Abspaltung vom Brom entspricht also der Theorie.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß zur Darstellung des Dibromgeraniols ein Ueberschuß von Natriummethylat notwendig ist, wenn eine Destillation des Dibromgeraniols gelingen soll. Bei dem vorausgehenden Versuch, in dem die Abspaltung des Broms aus dem Geranioltetrabromid mit der dazu berechneten Menge Natriummethylat erfolgte, ist eine Destillation des entstandenen Dibromgeraniols wahrscheinlich deswegen nicht geglückt, weil noch geringe Mengen von unverändertem Geranioltetrabromid in dem Dibromgeraniol gelöst waren.

Versuch 30.

Hydrierung des Dibromgeraniols unter Verwendung von Palladium als Katalysator.

2 Gramm Katalysator, den ich durch Auftragen von Palladium auf gereinigte Blutkohle „Kahlbaum" hergestellt hatte, und 4 Gramm frisch umgeschmolzenes Natriumazetat schlemmte ich in Eisessig „Kahlbaum" auf und füllte diese Mischung in eine Schüttelente, die mit einem Azotometer und einem Wasserstoff-Kipp in Verbindung stand. Zur Verdrängung der Luft leitete ich nun durch die Apparatur einen langsamen Wasserstoffstrom. Nach 5 Minuten begann ich zur Sättigung des Katalysators mit dem Schütteln. Als der Katalysator keinen Wasserstoff mehr aufnahm, füllte ich 6 Gramm Dibromgeraniol in die Schüttelente und begann die Hydrierung. Ich habe je 50 Kubikzentimeter Wasserstoff in die Ente hineingelassen und dann das Wasserstoffvolumen in der Ente unter Druck gesetzt durch Heben der mit Quecksilber gefüllten Birne des Azotometers. Die Dauer der Aufnahme ist aus nachfolgender Tabelle ersichtlich:

Lfd. No.	Anzahl ccm H_2	Aufnahmezeit	Lfd. No.	Anzahl ccm H_2	Aufnahmezeit
1	50	4 Min.	19	50	1 Min.
2	50	4 „	20	50	1½ „
3	50	5 „	21	50	2 „
4	50	6 „	22	50	2 „
5	50	7 „	23	50	2 „
6	50	8 „	24	50	2 „
7	50	9 „	25	50	2 „
8	50	10 „	26	50	3 „
9	50	11 „	27	50	3 „
10	50	12 „	28	50	4 „
11	50	½ „	29	50	6 „
12	50	½ „	30	50	9 „
13	50	1 „	31	50	14 „
14	50	1 „	32	50	22 „
15	50	1 „	33	50	29 „
16	50	1 „	34	50	37 „
17	50	1 „	35	50	2½ Std.
18	50	1 „			

Nach Aufnahme von 500 Kubikzentimeter Wasserstoff habe ich zur Erhöhung der Temperatur Wasserdampf gegen die Schüttelente geblasen, dadurch wurde die Aufnahmezeit wesentlich herabgemindert.

Im Verlauf von 6 Stunden waren also die 6 Gramm Dibromgeraniol hydriert und hatten insgesamt 1750 Kubikzentimeter Wasserstoff entsprechend 4 Mol aufgenommen. Das Reaktionsprodukt nahm ich nun mit Aether auf und neutralisierte den Eisessig mit Natriumbikarbonat. Hierauf schüttelte ich mit Wasser kräftig durch. Das gebildete Natriumbromid geht nebst dem überschüssigen Natriumazetat in Lösung und wird jetzt gesammelt und auf 1000 Kubikzentimeter aufgefüllt. Mit n/10 Silbernitrat titrierte ich das Brom aus dieser Lösung.

100 Kubikzentimeter Lösung verbrauchten 36,42 Kubikzentimeter $AgNO_3$. Daraus errechnet sich für 100 Kubikzentimeter 0,2911 Gramm Brom. Theoretisch müßten 0,3074 Gramm Brom enthalten sein.

Das eigentliche Hydrierungsprodukt ist in die ätherische Lösung gegangen. Diese habe ich einige Male noch mit Wasser gewaschen und dann den Aether getrocknet. Ich destillierte nun den Aether ab und erhielt als Rückstand ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das ich im Vakuum destillierte. Ich erhielt zwei wasserklare Fraktionen, deren Siedepunkte mit den Siedepunkten der Produkte übereinstimmten, die Willstätter und Mayer[1]) bei der Hydrierung des Geraniols erhalten hatten. Es destillierte die erste Fraktion bei 83 Grad unter 11 Millimeter Druck, die zweite Fraktion bei 108 Grad unter 11 Millimeter Druck. Der apfelsinenschalenartige Geruch des frisch destillierten Dibromgeraniols war einem sehr angenehm rosenartigen Geruch gewichen.

Versuch 31.

Darstellung von **Dibromgeraniol-p.Nitrobenzoesäureester.**

$$C_4H_6Br \cdot (CH_2)_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} : CBr \cdot CH_2O \quad OC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

4,2 Gramm p.Nitrobenzolychlorid zerrieb ich im Mörser zu Pulver und vermischte dieses mit 7 Gramm Dibromgeraniol. Dann gab ich zu diesem Gemisch portionsweise Pyridin im Ueberschuß. Es trat Erwärmung ein und Ausscheidung von salzsaurem Pyridin, das Reaktionsgemisch wurde eine breiige Masse. Ich ließ diese einige Stunden stehen und nahm dann mit Wasser und Aether auf. Ein nur geringer Teil der angewandten p.Nitrobenzoesäure war nicht verestert. Dieser Teil wurde abfiltriert, nachdem ich die ätherische Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt hatte. Ich habe dann noch verschiedene Male mit Natronlauge, darauf mit Schwefelsäure gewaschen und schließlich den Aether neutralisiert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Aethers blieb ein gelbliches Oel zurück, das beim Erkalten schnell erstarrte. Ich habe den Ester verschiedene Male aus Eisessig umkristallisiert. Das reine Dibromgeraniol-p.Nitrobenzoat hat den Schmelzpunkt 102 Grad.

Brombestimmung:

0,1305 Gramm Ester ergaben 0,1602 Gramm AgBr.
für Brom berechnet: 34,67 %
gefunden 34,67 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1471 Gramm Ester ergaben 4,6 Kubikzentimeter Stickstoff bei 24 Grad und 744 Millimeter Druck.
für Stickstoff berechnet: 3,04 %
gefunden: 3,52 %.

Versuch 32.

Darstellung von **Dibromgeraniolazetat.**

$$C_4H_6Br \cdot (CH_2)_1 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} : CBr \cdot CH_2O \cdot OC \cdot CH_3$$

[1]) Willstätter und Mayer, Ber. 41, S. 1478/1479.

5 Gramm Dibromgeraniol versetzte ich unter Kühlung portionsweise mit 20 GrammAzetylchlorid und mit 24 Gramm Pyridin. Es trat eine lebhafte Reaktion ein. Nachdem der Versuch einige Stunden gestanden hatte, nahm ich mit viel Wasser und Aether auf und schüttelte mit Schwefelsäure kräftig durch. Nach mehrmaligem Waschen neutralisierte ich die ätherische Lösung und trocknete sie. Den Aether dampfte ich ab, ein gelbliches Oel blieb zurück. Dieses Oel konnte ich unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie beim Dibromgeraniol destillieren. Auf ein gutes Hochvakuum, gleichmäßige Außentemperatur und die Anwendung kleiner Destillierkolben ist großer Wert zu legen. Das Dibromgeraniolazetat siedet unter 0,1 Millimeter Druck bei 113 Grad, Außentemperatur 125 bis 135 Grad.

Die Darstellung des Dibromgeraniolazetats gelingt auch durch Veresterung mit Essigsäureanhydrid. Dazu erhitzte ich in einem weiten Reagensglas auf dem Oelbad 6 Gramm Dibromgeraniol mit 5 Gramm Essigsäureanhydrid und 4 Gramm entwässertem Natriumazetat. Die Temperatur hielt ich zwei Tage lang auf 100 Grad. Die Aufarbeitung habe ich in der gleichen Weise vorgenommen wie bei der Veresterung mit Azetylchlorid.

Brombestimmung:

0,3255 Gramm Ester ergaben 0,3506 Gramm AgBr.
für Brom berechnet: 45,02 %
gefunden: 45,84 %.

Versuch 33.

Versuch zur Darstellung von Dibromgeraniolbenzoat.

5,7 Gramm Dibromgeraniol mischte ich mit 5 Gramm Benzoylchlorid und tropfte 4 Gramm Pyridin dazu. Es trat eine Erwärmung ein. Unter dauernder Eiskühlung schüttelte ich das Reaktionsgemisch kräftig durch. Nachdem die Reaktion zum Stillstand gekommen war, gab ich Natronlauge zu unter Umschütteln, und wieder trat eine Erwärmung ein. Ich versetzte nun vorsichtig mit Wasser und ätherte das ausgefallene Oel aus. Die ätherische Lösung wusch ich noch verschiedene Male und dampfte dann nach dem Trocknen den Aether ab. Das zurückbleibende gelbliche Oel versuchte ich zu destillieren. Unter 0,1 Millimeter Druck begann das Oel zwischen 175 und 182 Grad zu sieden. In der Kühlung schieden sich Kristalle ab, die sich aber beim Abstellen des Kühlwassers wieder lösten. Das Oel im Siedekolben färbte sich dunkel und wurde viskös, auch traten starke Zersetzungserscheinungen auf. Das Oel in anderer Weise zu reinigen ist nicht gelungen.

Versuch 34.

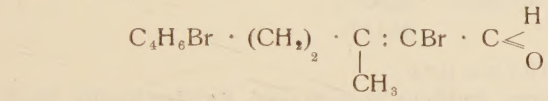
Oxydation des Dibromgeraniols mit einer verdünnten Kaliumbichromat-Schwefelsäurelösung.

Die Oxydation des Dibromgeraniols gelang mir mit einer verdünnten Kaliumbichromatlösung. Die Konzentration dieser Lösung wurde nach einigen Versuchen wie folgt gewählt: 6,5 Gramm Kaliumbichromat wurden in 90 Kubikzentimeter Wasser gelöst und vorsichtig mit 9 Gramm conc. Schwefelsäure versetzt. Diese wässrige Lösung gab ich auf einmal ohne Kühlung zu

17 Gramm Dibromgeraniol und schüttelte kräftig. Es trat eine Erwärmung ein. Nach mehrstündigem Schütteln war beim Stehenlassen eine Abscheidung eines hellen Oels eingetreten. Dieses Oel nahm ich mit viel Aether auf, wusch mehrer Male mit Wasser, dann mit Natronlauge. Zum Schluß schüttelte ich noch mit verdünnter Schwefelsäure und Natriumbikarbonat. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb ein gelbliches Oel zurück, das ich im Hochvakuum fraktionierte. Der Aldehyd geht zwischen 90 und 120 Grad über, die Hauptmenge bei 120 Grad unter 0,3 Millimeter Druck. Die Fraktion 90 bis 110 Grad liefert mit p.Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung nur sehr langsam ein Hydrazon, dagegen gibt die Fraktion 120 Grad sofort eine fast quantitative Fällung.

Versuch 35.

Reinigung des Dibromgeranials (Dibromcitrals).



1) Darstellung der Natriumbisulfitverbindung des Dibromgeranials.

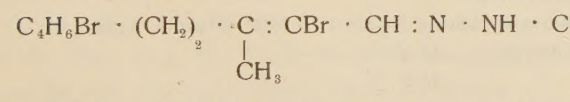
Das durch die Oxydation erhaltene gelbliche Oel von Dibromgeranial habe ich mit einer frisch bereiteten conc. $NaHSO_3$-Lösung zwei Stunden lang heftig geschüttelt. Die Bisulfitverbindung fiel hierbei schon aus. Das Reaktionsgemisch ließ ich über Nacht stehen, am anderen Tag war es zu einem dicken Brei erstarrt. Ich preßte nun zwischen Filtrierpapier ab, schüttelte mit Aether durch und nutschte ab. Die Bisulfit-Verbindung trocknete ich auf dem Tonteller.

2) Zersetzung der Bisulfitverbindung.

Die erhaltene Verbindung übergoß ich im Schütteltrichter mit viel Aether und zersetzte sie dann durch warme Sodalösung und zum Schluß durch Natronlauge. Die Ueberschichtung mit Aether hat den Zweck, den Aldehyd sofort beim Zersetzen einer Verharzung im Reaktionsgemisch zu entziehen. Nach dem Abdampfen des Aethers fraktioniert, geht die Hauptmenge des Aldehyds bei 0,3 Millimeter und 120 Grad über.

Versuch 36.

Darstellung des **Dibromcitral-p.Nitrophenylhydrazons.**



Ein Teil der Fraktion 0,3 : 120 Grad wurde pro Mol Aldehyd mit 1 Mol p.Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. Es trat sofort eine ziegelrote Fällung ein, so daß bald das ganze Reaktionsgemisch zu einem dicken Brei erstarrte. Das Hydrazon saugte ich ab und kristallisierte es aus Eisessig um. Nach dem Absaugen habe ich nochmals mit Alkohol aufgekocht, da

jedoch infolge der Schwerlöslichkeit in Alkohol und Benzol ein gutes Umkristallisieren schlecht zu erreichen war, habe ich noch zweimal aus Pyridin umkristallisiert. Dieses Mittel eignet sich scheinbar sehr gut zum Umkristallisieren solcher schwer löslichen Hydrazone. Aus Pyridin umkristallisiert fällt das p.Nitrophenylhydrazon mit grell zitronengelber Farbe aus. Das Umkristallisieren scheint bewirkt zu haben, daß sich die Moleküle zu kleineren Konglomeraten zusammengeballt haben. Hierauf deutet die helle Farbe hin. Das auf diese Weise gereinigte Dibromgeranial-p.Nitrophenylhydrazon schmilzt scharf bei 180 Grad unter Zersetzung und Aufschäumen. Während des Erhitzens in Schmelzröhrchen geht die gelbe Farbe wieder in die rote über. Das Hydrazon löst sich sehr schwer in Alkohol und Benzol, schwer in Eisessig, mittelschwer in kaltem, sehr leicht in warmem Pyridin, leicht in Chloroform.

Brombestimmung:

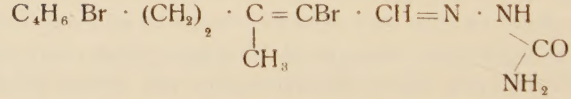
0,24479 Gramm Substanz ergaben 0,2047 Gramm AgBr.
für Brom berechnet: 35,92 %
gefunden: 35,14 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1766 Gramm Substanz ergaben 14,5 Kubikzentimeter Stickstoff bei 23 Grad und 759 Millimeter Druck.
berechnet für Stickstoff: 9,44 %
gefunden: 9,45 %.

Versuch 37.

Darstellung des Dibromgeranialsemikarbazons.



1,5 Gramm Semikarbazidchlorhydrat und 2 Gramm Natriumazetat löste ich in wässrigem Alkohol und fügte diese Lösung zu der alkoholischen Lösung von 1 Gramm Aldehyd. Nach zweitägigem Stehen an einem dunklen Ort fällte ich das Semikarbazon mit Wasser aus und kristallisierte mehrmals aus Alkohol und Benzol um. Schmelzpunkt: 155 Grad. Das Semikarbazon schmilzt ohne Zersetzung.

Brombestimmung:

0,2630 Gramm Substanz ergaben: 0,2669 Gramm AgBr.
für Brom berechnet: 43,55 %
gefunden: 43,2 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1586 Gramm Substanz ergaben 15,48 Kubikzentimeter Stickstoff bei 21 Grad und 764 Millimeter Druck.
für Stickstoff berechnet: 11,45 %
gefunden: 11,42 %.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Wintersemester 1923/24 bis zum Wintersemester 1925/26 im Pharmazeutischen Universitätsinstitut angefertigt.

Ich bin Herrn Dr. Kuhnhenn für die Ueberlassung des Themas und für sein reges Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, zu größtem Danke verpflichtet.

Vor allem aber schulde ich dem Leiter des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Thoms, großen Dank für die stetige, allseitige Förderung, die er sowohl meiner theoretischen als auch meiner praktischen Arbeit hat widerfahren lassen.

Ich gestatte mir, beiden Herren an dieser Stelle meinen Dank zu entrichten.

Karl Bischoff.

Lebenslauf.

Als Sohn des jetzigen Oberzollinspektors Robert Bischoff wurde ich am 12. Oktober 1901 zu Christiansfeld, Kreis Hadersleben, Schleswig-Holstein, geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Ich besuchte die Gymnasien zu Salzwedel (Altmark) und Berlin-Friedenau. Nach Ablegung der Reifeprüfung trat ich 1919 in das Heer ein. Im Frühjahr 1920 wurde ich an der Technischen Hochschule Charlottenburg immatrikuliert und bei der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde eingeschrieben. Ich hörte hier die Vorlesungen der Herren: Prof. Dr. Haentzschel, Prof. Dr. Hofmann, Prof. Dr. Schuberg, Prof. Dr. Pilger, Prof. Dr. Kurlbaum. Im Herbst 1920 ließ ich mich an der Universität Berlin immatrikulieren und bei der Philosophischen Fakultät eintragen. Im Pharmazeutischen Institut der Universität legte ich das Verbandsexamen ab und fertigte vom W.-S. 1923/24 bis W.-S. 1925/26 die vorliegende Arbeit an. Ich besuchte an der Berliner Universität die Vorlesungen der Herren: Geh.-Rat Prof. Dr. Thoms, Prof. Dr. Rosenmund, Dr. Eggert, Prof. Dr. Bodenstein, Prof. Dr. Freundlich, Prof. Dr. Houben, Prof. Dr. Kahl, Prof. Dr. Wertheimer, Prof. Dr. Titze, Prof. Dr. Wolff, Prof. Dr. Stutz und Prof. Dr. Bruns. Allen meinen Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.